

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1986-041889 [06] WPIX

DNN N1986-030634 DNC C1986-017829

TI Preparing polyester by reacting epoxide with anhydride - using as catalyst aluminium porphyrin complex and organic quat. salt.

DC A23 E12 G08 S06

IN KOICHI, S; MASAHIDE, I; SHOHEI, I; TAKUZO, A

PA (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

CYC 2

PI	US 4565845	A	19860121 (198606)*	7	
	JP 61064722	A	19860403 (198620)		
	JP 61064723	A	19860403 (198620)		
	JP 61064724	A	19860403 (198620)		
	JP 04003409	B	19920123 (199208)		
	JP 04049846	B	19920812 (199236)	6	C08G063-42
	JP 04049847	B	19920812 (199236)	5	C08G063-42

ADT US 4565845 A US 1985-706181 19850227; JP 61064722 A JP 1984-185968 19840905; JP 61064723 A JP 1984-185969 19840905; JP 61064724 A JP 1984-185970 19840905; JP 04003409 B JP 1984-185968 19840905; JP 04049846 B JP 1984-185969 19840905; JP 04049847 B JP 1984-185970 19840905

FDT JP 04049846 B Based on JP 61064723; JP 04049847 B Based on JP 61064724

PRAI JP 1984-185968 19840905; JP 1984-185969 19840905;  
JP 1984-185970 19840905

IC ICM C08G063-42

ICS C08G063-64; C08G063-76; C08G063-84; C08G063-87

AB US 4565845 A UPAB: 19930922

A polyester is produced by reacting an acid anhydride with an epoxide using as catalyst an aluminium porphyrin complex and an organic quaternary salt. The polyester can be further reacted with an epoxide, opt. with an anhydride or CO<sub>2</sub> gas, in the presence of the above catalyst to produce a block copolymer.

The aluminium porphyrin complex has the formula (I) where X is halogen, alkyl or alkoxy and R is H or phenyl, which can be substd., e.g. tetraphenylporphyrinato-aluminium chloride (I). The quat. salt can be phosphonium or ammonium, e.g. ethyl terphenyl phosphonium bromide (II).

USE/ADVANTAGE - The polyester has a narrow molecular weight distribution (Mw/Mn less than 1.5). It is used for coating or moulding or as an adhesive toner in electrophotography.

0.0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A02-A07; A05-E01A1; A05-H01; A10-D02; E05-B03; E05-G02; E05-G03A;  
E10-A22; G02-A02E; G03-B02E3; G06-G05  
EPI: S06-A04C1

=&gt;

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-3409

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>C 08 G 63/42  
63/84  
63/87

識別記号

NMJ  
NMX  
NMT

庁内整理番号

7211-4J  
7211-4J  
7211-4J

⑭公告 平成4年(1992)1月23日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 ポリエステルの製造法

⑯特 願 昭59-185968

⑰公 開 昭61-64722

⑱出 願 昭59(1984)9月5日

⑲昭61(1986)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和59年3月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第49春季年会講演予稿集Ⅱ」に発表

⑳発 明 者 井 上 祥 平 東京都文京区白山3丁目7番1号 東大小石川宿舍  
㉑発 明 者 相 田 卓 三 東京都文京区本郷5丁目1番3号 コーポ菊坂403号  
㉒発 明 者 佐 貫 幸 一 東京都江東区北砂4丁目22番4号 田沢アパート  
㉓出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
㉔代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦  
㉕審 査 官 鐘 尾 み や 子

1

2

## ㉖特許請求の範囲

1 アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとを反応させることを特徴とするポリエステルの製造法。

2 アルミニウムボルフィリン錯体が、テトラフエニルボルフィナートアルミニウムクロライドである特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造法。

3 有機第四級塩がエチルトリフエニルホスホニウムブロマイドである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリエステルの製造法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、分子量分布の狭いポリエステルの製造法に関する。

## (従来技術)

一般にポリエステルは、多塩基酸と多価アルコールの重縮合反応により製造されるが、この反応は逐次反応である為、分子量分布の狭いポリマーを製造することは困難である。

また、ポリエステルは、酸無水物とエポキシドの開環重合により製造することも可能であるが、分子量分布の狭いポリエステルを製造することは同様に、困難である。

本発明者らは、分子量分布の狭いポリエステルを製造することを目的に種々検討を重ねた結果、本発明者らが、エポキシドのホモポリマーの製造触媒として発見した (Die Makromolekulare Chemie., 182(4), 1073-9 (1981) アルミニウムボルフィリン錯体に加えて有機第四級塩を触媒として組み合わせ用いることが、前記目的のために好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

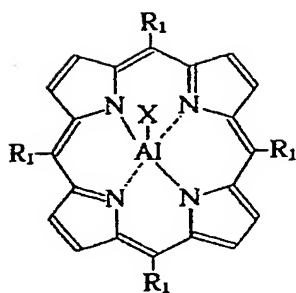
## (発明の目的)

本発明は、分子量分布の狭いポリエステルの製造法を提供することを目的とする。

## (発明の構成)

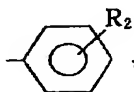
本発明は、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として、酸無水物とエポキシドとを反応させるポリエステルの製造法に関する。

本発明において用いられるアルミニウムボルフィリン錯体は、有機アルミニウム化合物と、ボルフィンとを反応させて得られるもので、下記の構造で示される。



ここで、Xはハロゲン、アルキル基またはアル

コキシ基、R<sub>1</sub>は水素または



水素ハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基である。

例えば、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロライド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメトキシド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメチルなどがある。

このアルミニウムポルフィリン錯体は、例えば不活性気体の雰囲気中、溶媒の存在下に、ポルフィンに約等モルの有機アルミニウム化合物を加え、室温で反応させることにより得られる公知の化合物である。

アルミニウムポルフィリン錯体の製造には、ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは、非置換のテトラフェニルポルフィンを用いることが出来る。

置換基としては、

クロライド、ブロマイドなどのハロゲン、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を用いることが出来る。

ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンはそれぞれ例えばベンズアルデヒドとピロールまたは対応する置換基で置換されたベンズアルデヒドとピロールから常法により、製造される。

有機アルミニウム化合物としては、

ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド等のジアルキルアルミニウムハライド、

ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド

などがあげられる。

5 溶媒としては、

ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素などが使用出来る。

10 溶媒の使用量は任意に選択できる。

またアルミニウムポルフィリン錯体と組み合わせて用いる有機第四級塩としては、

エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨード等のホスホニウム塩、

15 テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム塩などを用いることが出来る。

20 特にエチルトリフェニルホスホニウムブロマイドを用いることが好ましい。

本発明に用いられる酸無水物としては、

無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、

25 テトラプロモ無水フタル酸、無水マレイン酸などがある。

これらは単独であるいは2種以上組み合わせてエポキシドとの共重合に用いることが出来る。

本発明に用いられるエポキシドとしては、

30 エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブチレンオキシド、エビクロルヒドリン等の末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、

シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド等の三員環エポキシ基を有する脂環式アルキレンオキシド、

35 スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の三員環エポキシ基を有する芳香族アルキレンオキシドなどがある。

40 これらは単独であるいは2種以上組み合わせて、酸無水物との共重合に用いることが出来る。

本発明のポリエステル製造法は、無溶媒もしくは、溶媒の存在下に、酸無水物とエポキシドの混合物にアルミニウムポルフィリン錯体及び有機

7

8

実施例	エポキシド	反応時間 (日)	平均分子量 ( $M_n$ )	分子量分布 ( $M_w/M_n$ )
7	フェニルグリシジルエーテル	6	3000	1.08
8	シクロヘキセンオキシド	13	3400	1.17

## (発明の効果)

本発明の製造法により、分子量分布の狭いポリ

エステルを、室温下の温和な条件の下で得ることが出来る。